

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-334656

(43)Date of publication of application : 22.11.2002

(51)Int.Cl.

H01J 9/38
H01J 11/02

(21)Application number : 2001-137070

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 08.05.2001

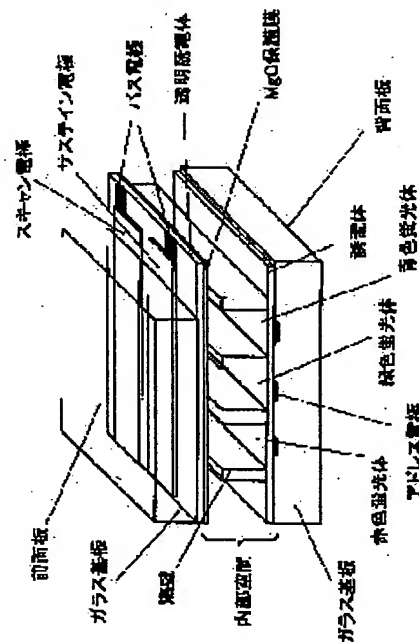
(72)Inventor : OKUYAMA KENTARO
NOBUMASA HITOSHI

(54) PLASMA DISPLAY AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma display with high brightness and high color purity, and to provide a manufacturing method of the same.

SOLUTION: For the manufacturing method of the plasma display comprising a member formed by welding a front panel and a back panel, having phosphor layers formed on the front panel and/or the back panel facing toward inner space, having discharge gas enclosed inside the inner space, the phosphor layer is treated under the condition with the temperature T_s of ranging 300-480° C, and the oxygen partial pressure ratio PDO_2 of ranging 0.001-0.1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-334656

(P2002-334656A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

テ-コ-ト (参考)

H 0 1 J 9/38

H 0 1 J 9/38

A 5 C 0 1 2

11/02

11/02

B 5 C 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2001-137070(P2001-137070)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(22) 出願日

平成13年5月8日 (2001. 5. 8)

(72) 発明者 奥山 健太郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式

会社滋賀事業場内

(72) 発明者 信正 均

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式

会社滋賀事業場内

Fターム (参考) 5C012 AA09 BD05

5C040 FA01 GB03 GB14 GG09 JA22

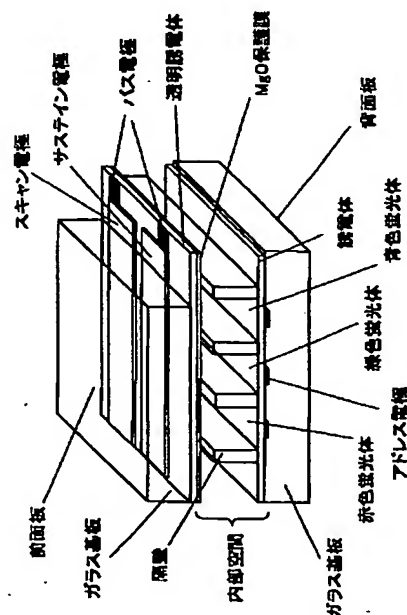
MA10

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高輝度で高色純度なプラズマディスプレイおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 前面板および/または背面板に形成された蛍光体層が内部空間内に面しているように、該前面板と該背面板を封着してなる部材において、前記内部空間内に放電ガスが封入されてなるプラズマディスプレイの製造方法であって、該蛍光体層は、温度 T_s が $300 \sim 480^\circ\text{C}$ の範囲で有り、かつ酸素分圧比 $P_{D_{O_2}}$ $0.001 \sim 0.1$ の範囲である条件で処理されることを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】前面板および/または背面板に形成された蛍光体層が内部空間内に面しているように、該前面板と該背面板を封着してなる部材において、該内部空間内に放電ガスが封入されてなるプラズマディスプレイの製造方法であって、該蛍光体層は、温度 T_s が300～480℃の範囲で有り、かつ酸素分圧比 D_{O_2} が0.001～0.1の範囲である条件で処理されることを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項2】該蛍光体層は、アルミン酸塩に2価のユーロビウムを賦活した蛍光体を有してなるものである請求項1に記載のプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項3】該アルミン酸塩の化学量論組成式が $MMgAl_{10}O_{17}$ であり、かつMが少なくともBa、SrおよびCaからなる群から選ばれる少なくとも1種からなるものである請求項2に記載のプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載のプラズマディスプレイの製造方法を用いて作製されたものであるプラズマディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラズマディスプレイは、放電のための複数の電極を形成した部材と蛍光体層を形成した部材との間に設けられた内部空間内で、放電のための電極間にプラズマ放電を生じさせ、放電空間内に封入されたガスから発生した紫外線を、放電空間内に設けた蛍光体に照射させることにより表示が行われる。

【0003】プラズマディスプレイの輝度、色度などの画質性能を決定している主な因子は蛍光体の発光特性である。画質性能の向上には蛍光体粉末自身の発光特性向上だけでなく、ディスプレイ製造プロセスによる輝度劣化、色度変化などの影響を最小限に少なくすることも重要である。

【0004】プラズマディスプレイ用蛍光体は主に酸化物系材料が用いられている。蛍光体層は、蛍光体粉末と樹脂成分を含有した蛍光体ペーストを、スクリーン印刷法などにより塗布後、通常500℃程度で焼成して形成される。焼成温度が高すぎると蛍光体粉末の発光特性の変化（輝度劣化、色度変化）が生じやすく、低すぎると焼成残さが残りやすいといった問題が生じやすい。特に青色蛍光体として2価のユーロビウムを賦活（発光中心となる原子・イオンをドーピングすること）したアルミン酸塩を用いた場合には、焼成による輝度劣化が顕著であり、プラズマディスプレイにした場合に、輝度が低い、ホワイトバランスがずれるといった問題が生じやすい。

【0005】従来、プラズマディスプレイの製造方法としては、あらかじめ作製した放電のための複数の電極を形成した部材と蛍光体層を形成した部材を封着フリットで封着し、350℃程度に加熱しながら封着した該部材の内部空間の真空排気を行い、放電ガスを封入する方法がある。加熱しながら真空排気を行う目的は、内部空間および部材表面の残留ガスの排出だけでなく、放電のための複数の電極を形成した部材に保護膜としてMgO膜を形成した場合に、MgO膜表面のMg(OH)₂やMgCO₃などの変質層をMgOに改質することにある。

【0006】このような加熱しながら真空排気を行った場合にも、蛍光体の輝度劣化が生じやすく、前述のペースト焼成時の輝度劣化同様に青色蛍光体で特に顕著である。

【0007】一般にプラズマディスプレイの放電ガスにはXe-Ne混合ガスが使用される場合が多いが、この場合には蛍光体の励起は147nmといった非常に短い波長の紫外線で行われるため、蛍光体の内部まで紫外線が侵入できず、蛍光体は表層付近しか発光していない。したがって、ペースト焼成や加熱排気時における蛍光体の輝度劣化は、蛍光体表層付近およびその表面状態の影響を受けていると考えられる。

【0008】青色蛍光体の輝度劣化抑制について、特開平8-143863号公報にはSm、Tm、Ybの少なくとも1種を添加することで、Sm、Tm、Ybの少なくとも1種がアルミン酸塩蛍光体の結晶中のスピネルブロック間に2価の形で存在し、同様に発光強度の低下を抑制させることが示されている。また、National Technical Report Vol.43 No.2 Apr.1997では焼成による発光強度の低下を抑制するには副生成物の生成を抑えることが有効であり、良好な結晶性を有する化学量論組成の蛍光体により実現できることが示されている。また、特開平11-246856号公報には2価のユーロビウムの賦活量を置換対象のバリウム元素に対して置換量を8atom%に限定することにより発光強度の低下を抑制させることが示されている。

【0009】また、放電空間内およびMgO保護膜表面の清浄化について、特開平5-190096号公報には、加熱しながらの真空排気を行い、室温まで冷却し酸素を含むガスを導入し更に放電させることで効率良く放電空間内、特にMgO膜表面の清浄化を行う技術が開示されている。

【0010】しかしこれら手段によっても、まだ輝度の低下の抑制効果は不十分であった。特に、酸素を含むガスを導入し放電した場合は、MgO膜表面は清浄化されるが、蛍光体表面が放電によって活性化された高エネルギーの荷電粒子によりダメージを受けるので、輝度劣化、色度変化などの発光特性の変化が大きかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、従来

の技術における上述した課題に鑑みてなされたもので、その課題とするところは、加熱排気時において蛍光体表面付近および表面の構造や状態が変化しにくい製造方法を提供し、輝度劣化が少なく高輝度で高色純度であるプラズマディスプレイ提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、基本的には以下の通りの構成を有する。

【0013】即ち、本発明は、前面板および/または背面板に形成された蛍光体層が内部空間内に面しているように、該前面板と該背面板を封着してなる部材において、前記内部空間内に放電ガスが封入されてなるプラズマディスプレイの製造方法であって、該蛍光体層は、温度 T_s が300～480℃の範囲で有り、かつ酸素分圧比 D_{O_2} が0.001～0.1の範囲である条件で処理されることを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法である。

【0014】また、本発明は、このようなプラズマディスプレイの製造方法を用いて作製されたことを特徴とするプラズマディスプレイである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0016】以下に図1を用いて、プラズマディスプレイとして最も一般的なAC型プラズマディスプレイを例に取りその基本的構造などについて説明するが、必ずしもこの構造には限定されない。なお、AC型とは、電源方式が交流であり、構造的には、直流であるDC型と比較して、誘電体層を有する点などが相違する。図1の通り、プラズマディスプレイは、前面板および/または背面板に形成された蛍光体層（図1の場合、背面板のみに蛍光体層が形成されている）が内部空間内に面しているように、該前面板と該背面板を封着してなる部材において、前記内部空間内に放電ガスが封入されてなるものである。すなわち、前面板には、表示面側の基板であり表示用放電のための透明電極（サスティン電極、スキャン電極）が形成されており、放電のため、前記サスティン電極と前記スキャン電極の間隙は比較的狭い方がよい。より低抵抗な電極を形成する目的で透明電極の背面側にバス電極を形成してもよい。但し、バス電極は材質がAg、Cr/Cu/Cr等で構成されていて、不透明であることが多い。従って、前記透明電極とは異なり、セルの表示の邪魔となるので、表示面の外縁部に設けることが好ましい。AC型プラズマディスプレイの場合、電極の透明誘電体層およびその保護膜としてMgO薄膜が形成される場合が多い。背面板には、表示させるセルをアドレス選択するための電極（アドレス電極）が形成されている。セルを仕切るための隔壁や蛍光体層は前面板、背面板のどちらかまたは両方に形成してもよいが、図1のように背面板のみに形成される場合が多い。プラズマ

ディスプレイは、前記前面板と前記背面板は封着され、両者の間の内部空間には、Xe-Ne、Xe-Ne-H等等の放電ガスが封入されているものである。

【0017】本発明において、プラズマディスプレイの製造工程は好適には以下の通りの工程（1）～（3）にて製造されるものである。

- （1）部材作製工程
- （2）封着工程
- （3）真空排気・放電ガス封入工程

本発明において、蛍光体層は、温度 T_s が300～480℃の範囲で有り、かつ酸素分圧比 D_{O_2} が0.001～0.1の範囲である条件で処理（以下、微量酸素加熱処理という）される必要があり、当該処理は前記真空排気・放電ガス封入工程において行われるのが好ましい。

【0018】次に、本発明のプラズマディスプレイの製造方法を前記工程（1）～（3）の順に沿って説明する。

【0019】（部材作製工程）まず、部材作製工程に関し、前面板の作製方法について述べる。なお、図1では、前面板は、ガラス基板を上にして図示されており、一方、通常工程ではガラス基板を底面にして行われるので、図1と以下の前面板作製工程の説明では上下が逆となる。

【0020】前面板に用いるガラス基板については、特に限定しないが、一般的にはソーダライムガラスやソーダライムガラスをアニール処理したガラス、または、高歪み点ガラス（例えば、旭硝子社製“PD-200”）等を用いることができる。ガラス基板のサイズは特に限定はなく、厚みは1～5mmのものを用いることができる。

【0021】まず、ガラス基板上に、放電のための複数の電極を形成する。電極形成法としては、例えば、酸化錫、ITOなどの透明電極をリフトオフ法、フォトリソ法などによって、銀やアルミ、銅、金、ニッケル等の電極（バス電極など）をスクリーン印刷や感光性導電ペーストを用いたフォトリソグラフィ法によってパターン形成してもよい。より低抵抗な電極を形成する目的で透明電極の上にバス電極を形成することは好ましい。ここで、放電のための複数の電極を形成したガラス基板上に、透明誘電体層をスクリーン印刷法などにより形成することもできる。その場合の透明誘電体材料は特に限定されないが、 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 を含有する誘電体材料が適用される。

【0022】放電のための複数の電極を形成したガラス基板上に、放電によるイオン衝撃からの保護を目的としてMgO膜を形成することも好ましい。形成手法は、電子ビーム蒸着法、プラズマ蒸着法、イオンビームアシスト蒸着法、Mgターゲットの反応性スパッタ法、イオンビームスパッタ法、CVD法などが適用できる。

【0023】次に背面板の作製方法について述べる。背

面板に用いるガラス基板は、前面板に述べたものと同様である。

【0024】ガラス基板に、スクリーン印刷や感光性導電ペーストを用いたフォトリソグラフィー法によって、銀やアルミ、銅、金、ニッケル、酸化錫、ITO等を含むアドレス電極層をパターン形成する。さらに、放電の安定化のためにアドレス電極層の上に誘電体層を設けても良い。

【0025】アドレス電極層を形成したガラス基板に、セルを仕切るための隔壁をサンドブラスト法、型転写法、フォトリソグラフィー法等によって形成する。本発明に使用する隔壁の材料や隔壁の形状としては特に限定されない。

【0026】さらに、電極層および隔壁を形成したガラス基板に、蛍光体粉末と樹脂を含有する蛍光体ペーストを用い、ディスペンサー法、スクリーン印刷法や、さらに感光成分を添加したペーストを用いた感光性ペースト法等によって蛍光体層を塗布し、焼成する。蛍光体ペーストに用いるポリマーおよび溶媒は特に限定されない。ポリマーとしてはポリメチルメタクリレート(PMMA)などのアクリル系樹脂やエチルセルロース、溶媒として α -ターピネオール、ベンジルアルコール等である。本発明に使用する青色蛍光体材料は特に限定されない。例えば、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{24}:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ +赤色顔料、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ などが挙げられる。なお、ここで、コロン「:」の左辺はマトリクスとなる結晶系、右辺は、発光中心原子・イオンを示すものである。本発明のプラズマディスプレイの製造方法は、真空排気工程における輝度劣化、色度変化の抑制に関し、より高輝度・高色純度を有するプラズマディスプレイを実現するには、2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体であることが好ましい。これは、2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体は、蛍光体粉末としての発光特性が良好で、ペースト焼成や長時間連続点灯における発光特性の変化が他の青色蛍光体に比べて少ないからである。更には、化学量論組成式が $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ であり、かつMが少なくともBa、SrおよびCaからなる群から選ばれた少なくとも1種からなる2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩蛍光体であることがより好ましい。ここで、 $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ と表記した場合、酸素含有量は便宜上化学量論組成で表してあるが、化学量論組成よりも少ない蛍光体も含んでいる。また、M、Mg、Alについても必ずしも化学量論である必要はなく、多少組成が増加または減少させてあっても構わない。例えば、MがBaの場合、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (ユーロピウム)において、Ba:Eu=0.05:0.95~0.2:0.8、Mgが0.85~1.00、Alが9.5~11.0であることが好ましい。

【0027】一方、例えば、赤色蛍光体については、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ がある。緑色蛍光体では、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 、 $\text{ZnS}:(\text{Cu},\text{Al})$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:(\text{Mn},\text{As})$ 、 $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:(\text{Cu},\text{Al})$ 、 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Tb}$ などがある。

【0028】また、プラズマディスプレイ完成後の長時間点灯による放電から蛍光体表面の保護やペースト中での蛍光体粉末の分散性・安定性向上を目的として、蛍光体粉末表面に湿式法や乾式法を用いて表面処理層を形成してもよいが、本発明は蛍光体表面付近や表面において、構造や化学状態の変化を抑制しようとするものであるから、表面処理層は表面処理過程において、蛍光体表面のダメージ(例えば、特定元素の選択的溶出による表面組成の変化、処理物質の蛍光体中へ拡散など)ができるだけ少ない方が好ましい。また、加熱排気中における酸素導入の効果をより一層向上させるには、表面処理層の膜厚も薄い方が好ましく、具体的には10nm以下、より好ましくは5nm以下であることが望ましい。

【0029】さらに必要に応じて、蛍光体ペースト中にはアニオン性や非イオン性の界面活性剤等の有機化合物分散剤や、高級脂肪族系アルコール、可塑剤(例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセル等)を含有してもよい。

【0030】蛍光体ペーストの作製方法は特に限定されず、蛍光体粉末が樹脂中に十分分散できればよく、例えば3本ローラー、ボールミル等の分散機を用いて混練することができる。

【0031】スクリーン印刷法やディスペンサー法で蛍光体ペーストを塗布後、乾燥、焼成を行うと良い。焼成温度は使用する樹脂成分の脱バインダーする温度やペースト中の含有量により適宜選択できるが、樹脂成分としてエチルセルロースを使用した場合、500℃程度で焼成することができる。このようにして、背面板を作製することができる。

【0032】(封着工程)前面板と背面板を封着用のガラスフリットを用いて封着する工程(封着工程)について述べる。

【0033】本発明に使用する封着用のガラスフリット材料は特に限定されないが、例えば、 PbO 、 B_2O_3 等を含有する低融点ガラスとセラミックスフィラーからなる複合系フリットや、 PbO 、 ZnO 、 B_2O_3 等からなる結晶性フリットを好ましく用いることができる。各組成については、使用するガラス基板の熱膨張係数や封着後の工程での最高処理温度(本発明の微量酸素加熱処理の加熱温度を意味する)などによって適宜選択することができる。

【0034】前面板と背面板の間の所定の位置に封着用

ペーストを塗布する方法としては、封着用ガラスフリットをペースト化し、背面板と前面板のどちらか一方、または双方に塗布することができる。封着用ペーストに用いるポリマーおよび溶媒は特に限定されない。例えば、ポリマーとしてはポリメチルメタクリレート（PMM A）などのアクリル系樹脂、溶媒として α -ターピネオール等である。塗布方法としては、例えば、スクリーン印刷法、ディスペンサー法などを用いることができる。

【0035】次に、塗布した封着用ペースト中の樹脂や溶媒などを除去する目的で、封着用ペーストを塗布した部材を焼成すると良い。焼成温度、保持時間は使用する樹脂や溶媒により適宜選択できるが、樹脂が脱バインダーする温度で一定時間保持し、その後封着用ペーストが流動性を示さない範囲でさらに温度を上げるのがよい。

【0036】さらに、封着用ペーストが塗布・焼成された部材とそれと対になる部材を貼り合わせ、ガラスフリットの軟化点以上の温度で一定時間保持することで前面板と背面板を封着することができる。封着温度や保持時間は、ガラスフリットの材料により適宜設定することができる。以上の通り、塗布した封着用フリットペーストの脱バインダーと前面板と背面板の封着をそれぞれ別個に行う場合について記したが、封着用フリットの脱バインダー後、室温まで冷却せずにあらかじめ前面板と背面板を所定の位置に配しておき、そのままガラスフリットの軟化点以上まで加熱・保持することで封着を行い、後述する真空排気工程を行ってもよい。

【0037】（真空排気・放電ガス封入工程）封着した前面板と背面板内部を真空排気し、放電ガスを封入する工程について説明する。前述の通り、本発明の微量酸素加熱処理は、この工程において行われることが好ましい。封着した前面板と背面板内部をまず、真空排気したのち（好ましくは 10^{-2} Pa以下）、封着された前面板と背面板の加熱を始めることが好ましい。前記真空排気により、空気中の好ましくない成分（特に水分）が除去され、のちの加熱により、更に前記成分が放出される。加熱の前に真空にするのは、加熱により高濃度の前記成分が部材に悪影響を及ぼすのを防ぐためである。

【0038】本発明の微量酸素加熱処理を始めるのは、前記工程の後であることが好ましい。何故ならば、前記工程の後では部材内部空間や蛍光体表面に H_2O 等のガスが少ないので、酸素が直接的に蛍光体表面と関与できるからである。

【0039】本発明において、蛍光体層は、温度 T_s が $300\sim 480^\circ\text{C}$ の範囲で酸素分圧比 D_{O_2} が $0.001\sim 0.1$ の範囲である条件で処理されることが必要である。

【0040】前記処理は、本質的には、蛍光体層、特にその表面を前記の通りの所定の温度環境と酸素分圧比の雰囲気中に曝すことである。前記処理を短時間で均一に効率良く完遂させるためには、酸素を含んだガスを封着し

た前面板と背面板内部に導入し所定時間保持した後、排出したり、導入、排出を複数回繰り返し行ったり、あらかじめ前面板および背面板に作製しておいた複数本のガラス配管の一方から酸素を含んだガスを導入し、もう一方から排出するという具合にフローさせたりすること等の補助操作を伴うことが好ましい。

【0041】上記所定酸素分圧比のガスは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、窒素、クリプトン、キセノンなどの不活性なガスと酸素の混合ガスである。酸素分圧比 D_{O_2} とは、混合ガス中の酸素分圧 P_{O_2} を混合ガス（酸素も含む）の全圧 P_t で除したものである。酸素分圧比は、あらかじめ所定量に混合したガスボンベを使用したり、酸素と不活性ガスの流量比をマスフローコントローラーなどで制御することで所定の値を達成できる。

【0042】なお、 T_s が 350°C よりも低い場合や D_{O_2} が 0.001 よりも低い場合には、酸素欠損の増加を抑制する効果が不十分であり、真空排気工程を経ることによって輝度劣化や色度変化が生じてしまう。一方、 T_s が 480°C よりも高い場合や D_{O_2} が 0.1 よりも多い場合には、より高温で酸素が蛍光体粉末表面と接触するため酸化が進行するので、輝度劣化や色度変化が起こる。したがって、作製したプラズマディスプレイの輝度が低く、色純度が低いという問題が発生してしまう。

【0043】本発明の微量酸素加熱処理においては、加熱する温度は好ましくは $400\sim 470^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは、 $430\sim 460^\circ\text{C}$ である。酸素分圧比 D_{O_2} は好ましくは $0.003\sim 0.05$ であり、より好ましくは $0.005\sim 0.01$ である。さらに、微量酸素加熱処理に使用する酸素を含んだガスの全圧（ P_t ）は、室温において $13.3\sim 133\text{ kPa}$ であることが好ましい。より好ましくは、 $400\sim 110\text{ kPa}$ である。酸素を含んだガスの全圧が低すぎると、前面板と背面板の内部空間に酸素を均一に導入することが困難で、処理のパラツキやムラが生じてしまう恐れがある。また、全圧が高すぎると、封着した前面板と背面板が破損したり、接着部にクラックが入るなどの問題が発生する可能性がある。

【0044】本発明の微量酸素加熱処理により、本発明の効果が発現される機構は以下の通りと推定される。即ち、封着した前面板と背面板からなる内部空間を加熱しながら真空排気を行う工程において、蛍光体表層付近およびその表面で生じる事象が重要であると考えられる。つまり、従来の製造方法によれば、前面板と背面板を封着してなる内部空間を 350°C 程度に加熱しながら真空排気を行うが、この工程において蛍光体中、特に表層付近の酸素が脱離し、蛍光体に酸素欠損が生じることで、輝度劣化が生じていると推測される。これは、酸化物系蛍光体粉末を大気中もしくは還元性雰囲気中で作製しているため、真空中で加熱することで蛍光体中の酸素が脱離しやすいためと考えられる。

【0045】一般に酸素濃度を過不足なく化学量論組成の酸化物を形成することは容易ではなく、蛍光体粉末作製直後においても、程度の差はあるが製造条件やプロセスにより酸素欠損が生じているが、真空中で加熱することで、更に酸素欠損量が增大すると考えられる。特に青色蛍光体として2価のユーロピウムを賦活したアルミン酸塩を用いる場合、蛍光体粉末を還元性雰囲気で作製しているために酸素の影響を受けやすいと推定される。

【0046】酸素欠損が増加すると、電子や正孔のトラップ準位となるので励起紫外線のエネルギーが発光中心まで移動する前に、トラップされ失活（無輻射遷移）する確率が增大するので発光強度、すなわち輝度が劣化してしまう。

【0047】 T_s が300～480℃の範囲で有り、かつ酸素分圧比 D_{O_2} を0.001～0.1の範囲とする本発明の微量酸素加熱処理を行うことで、真空排気工程における蛍光体粉末、特に表層付近の母体結晶の構造、化学状態の変化を酸素を導入しない場合に比べて少なくすることができると考えられる。具体的には、加熱しながら真空排気する際に微量の酸素が導入されるので、蛍光体表面および表層付近において酸素欠損の増加が抑制されるものと思われる。さらに、酸素を導入することにより、蛍光体層形成時の焼成プロセスで除去できなかった蛍光体粉末表面の残存炭素や前面板と背面板を封着するまでに付着した有機物汚染を酸化分解・脱離することができるので、励起紫外線の吸収も少なくなると考えられる。したがって作製されるプラズマディスプレイの輝度劣化や色度変化を抑制できるので、高輝度・高色純度なプラズマディスプレイが作製できると推測される。

【0048】なお、蛍光体層を300℃～480℃の範囲内の温度にするためには、封着した前面板と背面板を300℃～480℃に加熱すればよい。

【0049】酸素欠損の測定は容易ではなく、中性子線回折やガス化法などで酸素量の分析は可能であるが、いずれもバルク測定であり本発明の蛍光体表層付近および表面に関する情報は得にくい。一方、熱ルミネッセンス（TL）法は、蛍光体を低温まで冷却し、紫外線で励起し、励起を停止した状態で蛍光体の一定速度で温度を上昇させ、蛍光体からの発光強度の温度依存性を測定する手法であり、トラップ準位の深さを測定できる。この手法を本発明の製造方法で作製したプラズマディスプレイの蛍光体について行ったところ、酸素を含んだガスを導入しなかった場合に比べて、280K付近の酸素欠損起因とされる発光スペクトルが減少していた。したがって、本発明の加熱排気中に蛍光体層表面の酸素分圧比 D_{O_2} を0.001～0.1とすることで、酸素欠損の増加が抑制されていると考えられる。

【0050】さらには、本発明では前述の通り酸素により蛍光体粉末表面の残存した炭素等が酸化分解・脱離することも生じていると考えられるので、励起紫外線の吸

収が少なく実効的に蛍光体に入射する紫外線強度が増加する可能性もある。また、長時間点灯による残存炭素成分が内部空間に浮遊し、前面板MgO保護膜に吸着する可能性も少なくなるので長寿命なディスプレイとなる。

【0051】また、前述したような酸素を含んだガスを導入し前面板の電極に電圧を印加し、放電を起こすような処理（例えば180V以上の電圧印加など）を行った場合、酸素ガスが放電により活性化され、しかも高電圧で加速された酸素イオンが蛍光体表面に入射するので、蛍光体表面の結晶構造が破壊されやすく、発光強度が低下する。

【0052】酸素を含んだガス中の H_2O 、 CH_4 、 CO_2 などの不純物ガスはできるだけ少ない方が好ましく、100ppm以下であることがよい。より好ましくは、 H_2O が50ppm以下である。これら不純物ガス濃度は、ポンベ単体だけでなく、封着した前面板と背面板内部に導入する直前での不純物濃度が重要であり、不純物ガス濃度を増加させないように導入法、配管系を用いることがよい。具体的には、ガスを導入する前に配管内部の真空排気やパージを行ったり、ガス溜まりが少なく H_2O 等が吸着しにくい材質を使用することである。

【0053】酸素を含んだガスを導入してから排出するまでの時間、すなわち、封着した前面板と背面板の内部に酸素を含んだガスを保持する時間は、使用する蛍光体の種類や、その表面状態、使用する酸素を含むガスの酸素分圧比によって適宜選定できる。保持時間は好ましくは10分～3時間程度であり、より好ましくは30分～1時間程度である。

【0054】一定時間微量酸素加熱処理を行った後、内部空間を再度真空排気する。真空度が 10^{-4} Pa以下程度に達したら、加熱ヒータを切り引き続き排気を行いながら室温まで冷却する。しかる後、放電ガスを例えば67kPa程度まで導入し、封止を行う。微量酸素加熱処理後は、少なくとも蛍光体層は、このように真空中に保つなど、外気に触れないようにすることが好ましい。何故ならば蛍光体表面に H_2O などが吸着し酸化が進行するからである。また、微量酸素加熱処理後は、蛍光体層を500℃以上の高温に曝さないことも重要である。何故ならば、真空中で高温にすると酸素欠損が増加する傾向にあるからである。封入する放電ガスは特に限定されず、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンからなる混合ガスが使用できる。

【0055】最後に、駆動回路を実装してプラズマディスプレイを完成する。

【0056】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて具体的に説明する。但し、本発明はこれに限定されない。

（測定方法）

（1）プラズマディスプレイの発光特性

プラズマディスプレイの輝度と色度は、放電維持電圧1

70V、周波数30kHz、パルス幅3μmの放電条件で青色画素のみを点灯させ、ミノルタ社製の分光放射輝度計CS-1000を用いて測定した。測定した発光スペクトルの積分値を求め、これを発光強度とした。

【0057】（実施例1）プラズマディスプレイを以下の手順にて作製した。

【0058】旭硝子社製“PD-200”ガラス基板上に、感光性銀ペーストを用いたフォトリソグラフィ法によりアドレス電極パターンを形成した後焼成した。アドレス電極が形成されたガラス基板に誘電体層をスクリーン印刷法により20μmの厚みで形成した。しかる後、感光性隔壁ペーストを用いたフォトリソグラフィ法により隔壁パターンを形成した。次に蛍光体層をディスペンサー法にて厚さ20μmに形成した。蛍光体ペーストは、蛍光体粉末：ポリマー＝5：1の重量比で3本ロールを用いて混練した。蛍光体粉末は、赤色（Y、Gd） BO_3 ：Eu、緑色 Zn_2SiO_4 ：Mn、青色 $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ：Eu_{0.1}の組成のものを用いた。ポリマーはベンジルアルコールで溶解したエチルセルロースを用いた。蛍光体層の焼成は大気中において500℃で30分保持することで行った。昇温速度および降温速度は10℃/分とした。

【0059】同様に“PD-200”ガラス基板に、フォトリソ法によりITO電極を形成した後、感光性銀ペーストを用いたフォトリソグラフィ法によりバス電極パターンを形成した。しかる後、透明誘電体層をスクリーン印刷法により30μmの厚みで形成した。さらに500nm厚のMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成して、放電のための複数の電極を形成した前面板を得た。

【0060】次に、封着用ペーストをディスペンサー法を用いて背面板の蛍光体層を形成した側の外周部に塗布した。ガラスフリットは PbO 、 B_2O_3 およびセラミックスフィラーからなる複合系であり、軟化点は410℃である。溶媒はα-ターピネオール、ポリマーにはPMMAを用いた。封着フリットを塗布した部材を380℃で15分間保持した後、430℃で15分間保持することで、封着ペーストの脱バインダーを行った。

【0061】蛍光体層を形成した背面板のアドレス電極と放電のための複数の電極を形成した前面板のバス電極が垂直するようにこれら部材を配置して、インコネル製耐熱クリップを用いて対称に外力を加えた。封着は450℃で15分間行った。昇温および降温速度は5℃/分で行った。これら部材を封着する時に一緒に、背面板側の裏面にガラス配管を設けた。

【0062】ガラス配管を通して、封着した該部材の内部の真空排気を行った。この封着した該部材内部の真空度が 1×10^{-3} Pa以下に達した後に、このまま排気を行いながら温度Tsを450℃まで加熱し酸素分圧 D_{O_2} が0.007の酸素-窒素混合ガスを66.5kPa（室温換算値）まで導入し、この状態で1時間保持した。しかる後、導入した混合ガスを排出し、 1×10^{-4} Pa以下まで排気を行い、引き続き排気を行いながら加熱ヒータを止め、室温まで冷却した後、放電ガスであるXe5%-Neガスを66.5kPaまで封入した。ガラス配管を電熱ヒーターを用いて溶断し、最後に、駆動回路を実装して、表示画素数640×480セルのプラズマディスプレイを作製した。

【0063】（実施例2～7）それぞれの実施例において、酸素を含んだガスを導入する際の封着した部材の加熱温度Ts、および酸素を含んだガスの酸素分圧 D_{O_2} を表1に示したように設定した以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0064】（実施例8）青色蛍光体粉末の組成を $\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{0.975}\text{Al}_{10.3}\text{O}_{17}$ ：Eu_{0.1}とし、加熱温度Tsを470℃、酸素分圧 D_{O_2} を0.02にした以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0065】（比較例1）酸素を含んだガスを導入した後、前面板の電極に250V、周波数30kHz、パルス幅3.0μsのパルス波形の電圧を30分間印加した以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0066】（比較例2、3）それぞれの実施例において、加熱温度Tsおよび酸素分圧 D_{O_2} を表1に示したように設定した以外は実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0067】実施例1～8、および比較例1～3のプラズマディスプレイの青色発光強度（比較例2の発光強度（約450cd/m²であった）を100として規格化）、色度を表1に示す。

【0068】実施例1～8のプラズマディスプレイは、比較例1～3のものと比べて、発光強度が高く、色度も小さい。したがって、高輝度で、高色純度なプラズマディスプレイである。特に、実施例1や実施例8は発光強度が最も高く、高品位な表示が可能なプラズマディスプレイである。

【0069】

【表1】

| | 加熱温度 (℃) | 融着 濃度 | 放電 | 青色蛍光体粉末組成 | 青色発光強度 (比較例2を 100とする) | 色度x | 色度y |
|------|-------------|----------|----|---|-----------------------------|-------|-------|
| 実施例1 | 450 | 0.007 | なし | $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ | 115 | 0.149 | 0.072 |
| 実施例2 | 420 | 0.007 | なし | 同上 | 112 | 0.149 | 0.073 |
| 実施例3 | 470 | 0.02 | なし | 同上 | 110 | 0.149 | 0.073 |
| 実施例4 | 470 | 0.001 | なし | 同上 | 108 | 0.150 | 0.074 |
| 実施例5 | 380 | 0.09 | なし | 同上 | 108 | 0.152 | 0.073 |
| 実施例6 | 380 | 0.002 | なし | 同上 | 107 | 0.150 | 0.076 |
| 実施例7 | 350 | 0.05 | なし | 同上 | 107 | 0.150 | 0.077 |
| 実施例8 | 470 | 0.02 | なし | $\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{0.978}\text{Al}_{10.022}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ | 115 | 0.148 | 0.071 |
| 比較例1 | 450 | 0.007 | あり | $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ | 85 | 0.162 | 0.095 |
| 比較例2 | 520 | 0.01 | なし | 同上 | 100 | 0.158 | 0.092 |
| 比較例3 | 280 | 0.09 | なし | 同上 | 102 | 0.166 | 0.089 |

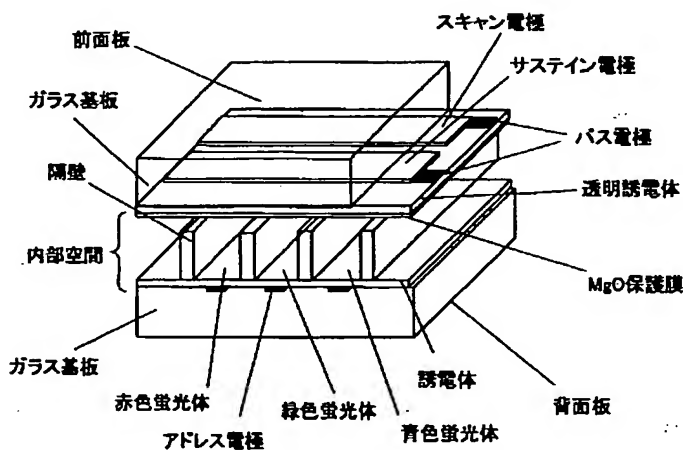
【0070】

【発明の効果】本発明によれば、加熱排気工程による蛍光体表層および表面の変化を抑制できるので、高輝度で高色純度なプラズマディスプレイを作製できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を説明するためのプラズマディスプレイの断面概略図である。

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.